

Biohiili ja sen käyttö maanparannuksessa

Emilia Sauvola

Kandidaatintutkielma

2018

Kemian tutkinto-ohjelma

Oulun yliopisto

Tutkielmassa käytetyt lyhenteet

HTC, hydroterminen käsittely, hydroterminen hiilestys

HTC-hiili, hydrotermisesti käsitelty hiilituote

H/C -suhde, vety/hiili -alkuainesuhde

O/C -suhde, happi/hiili -alkuainesuhde

IBI, International Biochar Initiative

HTT (highest treatment temperature), korkein käsittelylämpötila

SOC (soil organic carbon), maaperän orgaaninen hiili

SOM (soil organic matter), maaperän orgaaninen aines

SEM (scanning electron microscope), pyyhkäisyelektronimikroskooppi

KVK, kationinvaihtokapasiteetti

EBC, The European Biochar Certificate

SISÄLLYSLUETTELO

1. JOHDANTO	1
2. HIILEN VALMISTUS JA TERMINOLOGIA	2
2.1. BIOMASSA	2
2.2. LIGNOSELLULOOSA-BIOMASSA	2
2.3. BIOHIILI JA HYDROHIILI	5
2.3.1. <i>Pyrolyysi</i>	6
2.3.2. <i>HTC-menetelmä</i>	8
2.4. AKTIIVIHIIILI	10
3. BIOHIILEN KEMIALLISET JA FYSIKAALISET OMINAISUUDET	11
3.1. KEMIALLINEN RAKENNE JA KOOSTUMUS	11
3.2. ELEKTROKEMIALLISET OMINAISUUDET	12
3.3. FYSIKAALISET OMINAISUUDET	13
4. BIOHIILEN VAIKUTUKSET MAAPERÄSSÄ	17
4.1. FYSIKAALISET VAIKUTUKSET	18
4.1.1. <i>Huokoisuus ja mururakenne</i>	18
4.1.2. <i>Vedenpidätyskyky</i>	19
4.2. KEMIALLISET VAIKUTUKSET	19
4.2.1. <i>pH</i>	19
4.2.2. <i>Kationinvaihtokapasiteetti</i>	20
4.2.3. <i>Ravinteet</i>	20
4.2.4. <i>Orgaanisen hiilen osuus</i>	20
4.2.5. <i>Orgaaniset ja epäorgaaniset haitta-aineet</i>	21
4.3. MIKROBIOLOGISET VAIKUTUKSET	22
5. KÄYTTÖ MAANPARANNUKSESSA	22
6. YRITYSTOIMINTA JA SIDOSRYHMÄT	24
7. BIOHIILI HIILINIELUNA	25
8. TULEVAISUUS	26
9. YHTEENVETO	27
10. VIITTEET	28

1. JOHDANTO

Hiilidioksidipäästöjen kasvu, ilmastonmuutos ja maaperän rappeutuminen ovat ajankohtaisia huolenaiheita. Viljelymaiden maan laadusta huolehtiminen on tärkeää ruokaturvan varmistamisessa. Yksi ratkaisu, jolla näihin kaikkiin ongelmiin voidaan hakea helpotusta, on biohiili. Biohiili voi sitoa hiiltä maaperään pitkiksi ajoiksi ja sillä on todettu olevan monia positiivisia vaikutuksia maaperään. Biohiileksi kutsutaan happirajoitetuissa olosuhteissa hiilestettyä materiaalia, jota käytetään maanparannuksessa. Tätä termokemiallisen konversion menetelmää kutsutaan pyrolyysiksi. Pyrolyysissä syntyy biohiilen lisäksi muita hyödyllisiä tuotteita kuten synteetikaasua. Pyrolyytisesti valmistetun mustan hiilen juuret ulottuvat noin 2000 vuoden takaiselle Amazonin alueelle, jossa alkuperäiskansat lannoittivat viljelysmaata biologisesta lähteestä valmistetulla hiilellä. Tämä hedelmällinen Amazonin maaperä tunnetaan nimellä *Terra preta*. *Terra pretan* tutkiminen on antanut tietoa biohiilen vaikutuksesta maaperään ja luonut pohjaa myöhemmälle tutkimukselle. Biohiilen ominaisuudet riippuvat erityisesti lähtömateriaalista ja valmistusolosuhteista. Ainoastaan biohiilen ominaisuudet eivät suoraan kerro sen vaikutusta maaperässä, vaan myös maaperän ominaisuudet tulee ottaa huomioon. Biohiilestä ja sen vaikutuksesta maaperään on tehty viime vuosina lukuisia tutkimuksia ja useissa tapauksissa sen on todettu parantavan kasvien kasvua.^{1,2,3,4}

Tässä tutkielmassa keskitytään biohiileen, sen ominaisuuksiin, vaikutuksiin maaperässä ja käyttöön maanparannuksessa. Biohiilen roolia hiilinieluna sivutaan lopussa. Tutkielmassa esitellään lyhyesti biohiilen lisäksi toinen biomassapohjainen hiilimateriaali: hydrohiili.

2. HIILEN VALMISTUS JA TERMINOLOGIA

2.1. Biomassa

Biomassasta voidaan valmistaa korkean hiilipitoisuuden omaavia yhdisteitä pääasiassa kahdella eri menetelmällä: ihmiskunnan jo kauan tuntemalla kuivapyrolyysillä tai biomassan hydrotermisellä käsittelyllä eli HTC-menetelmällä.

Euroopan parlamentin neuvoston direktiivi 2009/28/EY määrittelee biomassan seuraavasti:

*”Biomassalla tarkoitetaan maataloudesta (sekä kasvi- että eläinperäiset aineet mukaan lukien), metsätaloudesta ja niihin liittyviltä tuotannonaloilta, myös kalastuksesta ja vesiviljelystä, peräisin olevien biologista alkuperää olevien tuotteiden, jätteiden ja tähteiden biohajoavaa osaa sekä teollisuus- ja yhdyskuntajätteiden biohajoavaa osaa.”*⁵

Biomassa on hyvä korkean hiilipitoisuuden omaavien hiilituotteiden lähtöaine, koska sitä on saatavilla suurissa määrissä ja laadukkaassa muodossa, kuten puhtaana sakkaroosina. Lisäksi se on uusiutuva materiaali ja näin ollen sen käyttö on ympäristöystävällisempää kuin esimerkiksi uusiutumattoman kivihiilen.⁶

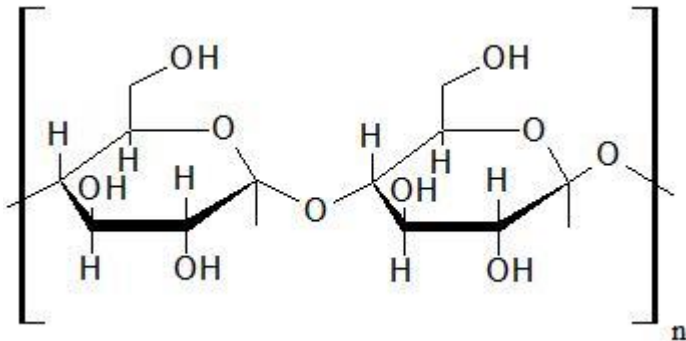
Tässä tutkielmassa keskitytään lignoselluloosabiomassaan, koska se on runsain luonnossa esiintyvä biomassakomponentti ja näin ollen se on eniten runsashiilisten materiaalien lähtöaineena käytetty biomassatyyppi.⁷

2.2. Lignoselluloosa-biomassa

Lignoselluloosabiomassa koostuu pääosin kolmesta polymeerikomponentista: selluloosasta, hemiselluloosasta ja ligniinistä. Näitä kolme biopolymeeriä esiintyy lignoselluloosassa eri suhteissa ja eri asteisissa vuorovaikutuksissa biomassalajista, -tyypistä ja -lähteestä riippuen. Lignoselluloosamateriaalia tulee esikäsittellä, jotta selluloosakuitujen sisältämät sokerit saadaan vapautettua.

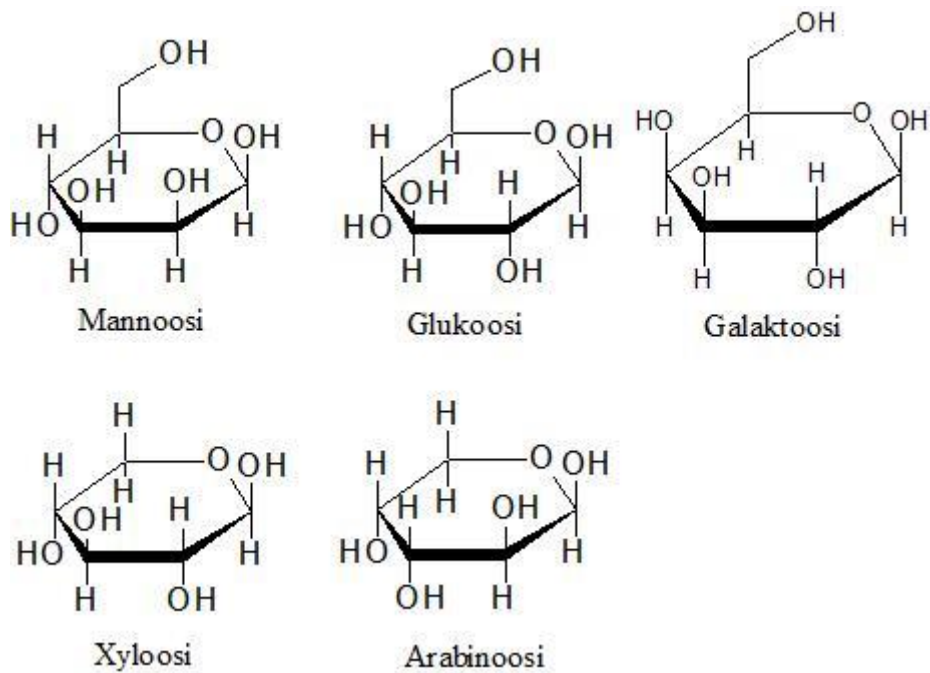
Selluloosa on luonnossa runsaimmin esiintyvä biopolymeeri. Lignoselluloosabiomassasta 40–50 % on selluloosaa. Se on kasvin seinämien pääkomponentti ja sitä esiintyy myös sienissä, bakteereissa ja levissä. Selluloosan rakenne on esitetty kuvassa 1.³ Selluloosa on β -D-glukopyranoosin lineaarinen kondensaatiopolymeeri. Glukoosiyksiköt, jotka kukin koostuvat kahdesta anhydroglukoosiyksiköstä, ovat liittyneet toisiinsa kovalenttisilla sidoksilla muodostaen lineaarisen ketjun. Glukoosiyksiköiden määrä selluloosaketjussa kertoo selluloosan

polymerisaatioasteen (DP) ja natiivilla selluloosalla se on noin 10 000. Vierekkäiset selluloosaketjut ovat kiinnittyneinä toisiinsa vetysidoksien ja Van der Waals voimien avulla antaen selluloosalle sen kiteisen mikrokuiturakenteen.^{3,8,9}



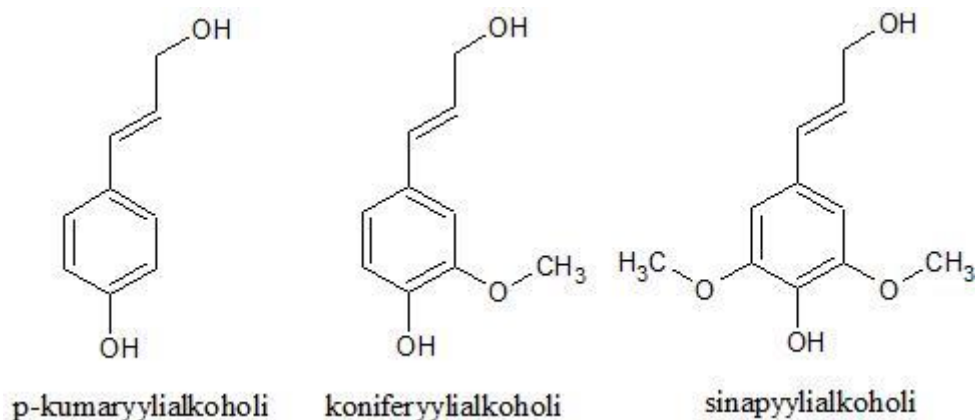
Kuva 1. Selluloosan rakenne.³

Hemiselluloosa on toiseksi runsain luonnon biopolymeeri. Sitä on lignoselluloosabiomassasta noin 20–50 %. Toisin kuin selluloosa, hemiselluloosa ei ole kemialliselta rakenteeltaan homogeenista. Hemiselluloosapolymeeriketjut ovat heterogeenisiä ja haarautuvia. Ne muodostuvat heksooseista (mannoosi, glukoosi, galaktoosi), pentooseista (ksyloosi, arabinoosi) ja asetyloiduista sokereista. Hemiselluloosan moolimassa on pienempi selluloosaan verrattuna ja sen lyhyet lateraaliset ketjut hydrolysoituvat happojen vaikutuksesta helposti monomeereiksi. Hemiselluloosan rakenne on hyvin vaihtelevaa biomassamateriaalista riippuen. Hemiselluloosan monomeerejä on esitetty kuvassa 2.^{3,8,9}



Kuva 2. Hemiselluloosan monomeerejä.³

Ligniini on luonnonpolymeereistä kolmanneksi yleisin. Sitä esiintyy kasvisolun seinämissä, jossa se toimii läpäisemättömänä suojana oksidatiivista stressiä ja mikrobien hyökkäyksiä vastaan. Ligniiniä pidetään lignoselluloosabiomassassa kaikki sen komponentit yhteen liimaavana osana, joka estää sen liukenemisen veteen. Ligniini on rakenteeltaan heterogeeninen ja amorfinen. Toisin kuin selluloosaa, ligniiniä ei voi hajottaa sen monomeereiksi. Ligniinimonomeerien rakenne on esitetty kuvassa 3.³ Ligniinipolymeeri koostuu toisiinsa kiinnittyneistä fenyylipropaanimonomeereistä, joita ovat p-kumaryyli-, koniferyyli- ja sinapyylialkoholi.^{3,9}



Kuva 3. Ligniinin monomeerejä.³

2.3. Biohiili ja hydrohiili

Biomassapohjaisista hiilirikkaista tuotteista käytetään monia eri nimityksiä ja ero näiden termien välillä tulee pääasiassa käyttökohteesta ja valmistustavasta. Hiilimateriaalien valmistus biomassasta vaatii aina termokemiallisen konversion. **Biohiileksi** kutsutaan yleisesti biomassasta **pyrolyyttisesti** tuotettua hiiltä, jota käytetään maanparannuksessa. ”The International Biochar Initiative (IBI)” standardoi biohiilen määritelmän ”termokemiallisella konversiolla, happirajoitetuissa olosuhteissa biomassasta saaduksi kiinteäksi materiaaliksi”. Jos valmistusmetodina käytetään **hydrotermistä käsittelyä**, voidaan käyttää termiä **hydrohiili**. Se eroaa ominaisuuksiltaan hyvin paljon biohiilestä.¹⁰⁻¹³

Biohiili on määritelmällisesti **mustaa hiiltä**, mutta kaikki musta hiili ei ole biohiiltä. Mustaksi hiileksi kutsutaan epätäydellisessä palamisessa tai kuumennuksessa syntyneitä hiilirikkaita tuotteita. Mustan hiilen määritelmä sisältää siis suuren joukon eri hiilimateriaaleja, kuten kivihiilen, biohiilen, noen ja grafiitin.^{3,10-13}

Puuhiili ei eroa biohiilestä valmistustavaltaan, mutta sen käyttökohde on eri. Termiä puuhiili käytetään, kun puhutaan polttoaineen- ja energiantuotantoa varten orgaanisesta materiaalista valmistetusta hiilestä. Suomessa puuhiiltä käytetään lähes yksinomaan grillihiilenä.^{3,14}

Tässä tutkielmassa termillä biohiili viitataan pyrolyyttisesti tuotettuun korkeahiilipitoiseen materiaaliin, jota käytetään maanparannuksessa. Ainoastaan pyrolyyttisesti valmistettu biohiili on tähän päivään mennessä muodostunut kaupallisesti ja teknisesti relevantiksi. Täten tässä tutkielmassa keskitytään hydrohiiltä enemmän biohiileen sen nykyisten jo olemassa olevien käyttökohteiden vuoksi.¹⁵

Biohiilen käyttö maanparannuksessa ei ole uusi keksintö, vaan jo 2000 vuotta sitten Amazonin alkusukkaat lisäsivät pyrolyyttisesti valmistettua hiiltä maaperään. Viime vuosina aihe on herättänyt enemmän kiinnostusta, ja tutkimuksia biohiileen liittyen on tehty suuria määriä. Biohiili on maaperässä merkittävästi stabiilimpaa kuin turve, komposti tai muut yleiset maaperän orgaanisen aineksen kohottamiseen käytetyt maanparannusaineet. Tämä rakenteen korkea pysyvyysaste on seurausta biohiilen sisältämistä voimakkaasti kondensoituneista aromaattisista rakenteista. Termokemiallisella valmistustavalla on monia etuja biologisiin käsittelymenetelmiin verrattuna. Tuotteet saadaan muodostettua huomattavasti nopeammin, ja tuotteita voidaan hyödyntää monissa eri sovelluksissa. Termokemiallinen hiilestys mahdollistaa myös myrkyllisiä yhdisteitä

sisältävien biomassojen, kuten jätevesilietteiden, käytön, sillä korkeat reaktiolämpötilat tuhoavat patogeeneja ja joitakin orgaanisia haitta-aineita.^{2,10,12,16}

2.3.1. Pyrolyysi

Biohiiltä voidaan valmistaa pyrolyysillä. **Pyrolyysi** on prosessi, jossa lähtöaine muutetaan halutuksi tuotteeksi **termokemiallisella konversiolla** korkeissa lämpötiloissa hapettomissa olosuhteissa. On tärkeää erottaa toisistaan termit pyrolyysi ja palaminen. **Palamisessa** biomassasta jää jäljelle valtaosin vain tuhkaa, kun orgaaninen aines on muuttunut hiilidioksidiksi ja vedeksi. Tuhkaan jää lähinnä mineraalit ja metallit eikä juuri yhtään orgaanista hiiltä. Pyrolyysi on epätäydellistä palamista. Täydellinen palaminen vaatisi happea. Pyrolyysin aikana tapahtuu sekä endo- että eksotermisiä reaktioita.^{3,12}

Pyrolyysilaitteen koko voi vaihdella pienestä laboratoriolaitteesta, joka käsittelee materiaalia yhden testin aikana vain muutamia milligrammoja, aina isoihin teollisen mittakaavan pyrolysaattoreihin, jotka käsittelevät materiaalia useita tonneja tunnissa. Teollisuudessa pyrolyyttisiä prosesseja toteutetaan suljetuissa polttouuneissa. Pyrolyysin ensiaskel on biomassan **kuivaus**, jossa vesi haihtuu kaasuna. Lämpötilaa nostetaan edelleen, jolloin haihtuvat komponentit poistuvat kiinteästä materiaalista. Haihtuvia aineita muodostavat lignoselluloosabiomassan hemiselluloosa ja selluloosa. Haihtuvat aineet voivat muodostaa pysyviä kaasuja, kuten CO, CO₂, H₂ ja CH₄, tai kondensoituvia orgaanisia yhdisteitä, kuten metanolia. Kaasut voivat reagoida keskenään ja nämä kaasufaasin reaktiot vaikuttavat muodostuvaan lopputuotteeseen. Synteesikaasun energiasisältö on suhteellisen matala, noin 6 MJ/kg.¹⁷ Pyrolyysissä muodostuu kaasujen lisäksi nestemäistä ja kiinteää tuotetta, joiden syntyy lignoselluloosabiomassan osista ligniini osallistuu suuresti. Nestemäisiä tuotteita ovat vesi ja pyrolyysiöljy tai terva. Pyrolyysiöljyn eli bioöljyn energiasisältö on noin 17 MJ/kg.^{3,8,15,17,18}

Kiinteänä tuotteena muodostuu korkean hiilipitoisuuden omaavaa ainesta, biohiiltä. Biohiiltä syntyy pyrolyysissä kahdella tavalla. **Primääristä biohiiltä** syntyy kiinteän biomassan jäänteinä. **Sekundääristä biohiiltä** syntyy koksina orgaanisten höyryjen reagoidessa keskenään. Lopullinen kiinteä tuote on primäärisen ja sekundäärisen biohiilen yhdistelmä. Syntyvän biohiilen energiasisältö on noin 18 MJ/kg.¹⁷ Eri faasien muodostumissuhteet riippuvat prosessiolosuhteista, pääasiassa lämpötilasta ja reaktioajasta. Reaktiolämpötilasta ja höyryn viipymäajasta riippuen voidaan puhua joko **hidaspyrolyysistä** tai **nopeasta pyrolyysistä**.^{3,8,15,17,18}

Hyvin lyhyen keston käsittelyä, jossa lämpötila on noin 200-300 °C kutsutaan **torrefioinniksi**. Siinä lämpötilaa nostetaan erittäin hitaasti, alle 50 °C/min vauhdilla. Torrefikaatiota eli paahtamista on käytetty pitkään teen ja kahvin valmistuksessa, mutta vasta lähiaikoina energiateollisuus on ottanut torrefikaation käyttöönsä. Torrefikaatiossa hemiselluloosa on biomassan reaktiivisin osa. Torrefioitu biomassa koostuu suurimmilta osin siis selluloosasta ja ligniinistä, koska torrefikaation jälkeen kaikki hemiselluloosa on reagoinut hiileksi ja haihtuviksi orgaanisiksi yhdisteiksi. Tällöin biomassan kuitumainen, sitkeä rakenne on hajonnut ja tuotteena muodostuneen kiinteän aineen massa on pienempi kuin lähtöaineella. Energiasisältö pysyy pääosin kiinteässä tuotteessa, joten torrefioidun hiilen energiatiheys on suurempi kuin lähtöaineella. Tuote on menettänyt pyrolyysissä vettä ja hiilidioksidia, ja syntynyt hiili on rakenteeltaan hydrofobista. Kemiallisesta näkökulmasta torrefioinnin merkittävin funktio on lähtöaineeseen verrattuna matalampi happi-hiili-suhde. Tyypillisesti 70 % torrefioinnin tuotteista on kiinteässä olomuodossa ja 90 % alkuperäisestä energiasisällöstä on kiinteässä tuotteessa.^{8,19,20}

Hidaspyrolyysissä biomassaa, tyypillisesti puumateriaalia, kuumennetaan korkeintaan 500 °C lämpötilaan inertissä typpi-ilmakehässä, jolloin syntyy hiiltä, kaasuja ja tislaustuotteita eli tisetä ja tervaa. Tyypillisesti lämpötila on 300 °C tienoilla. Biomassaa kuumennetaan vähitellen ja viipymäaika on useita tunteja. Kaasujen pitkä viipymäaika mahdollistaa sen, että biohiilen muodostumisreaktiota pääsee tapahtumaan enemmän ja biohiileen päätyy paljon haihtuvia yhdisteitä. On osoitettu, että hidasperäisissä biomassasta noin 35 % syntyy biohiiltä, 30 % bioöljyä ja 35 % synteetikaasuja. Valmistettaessa biohiiltä suositaan enemmän hidas- kuin nopeapyrolyysiä, sillä hidasperäisissä kiinteän tuotteen eli biohiilen osuus on suurempi kuin nopeapyrolyysissä. Hidaspyrolyysi voidaan toteuttaa esimerkiksi panosretortissa, joka on biomassan käsittelyyn käytettävä reaktori. Syntyviä synteetikaasuja voidaan hyödyntää muun muassa polttoaineena ja sähköntuotannossa.^{3,12,14,21}

Nopeapyrolyysissä biomassaa lämmitetään nopeasti lämpötilaan 400 °C ja 550 °C välillä. Lämmitysnopeus nopeassa pyrolyysissä on korkea, jopa yli 300 °C/s. Nopeassa pyrolyysissä höyryn viipymäaika on vain noin 1 s, jonka jälkeen pyrolyysihöyryt jäädytetään nopeasti kaasujen sekundääristen reaktioiden estämiseksi ja nestemäisen bioöljyn saamiseksi. Lähtöainebiomassan tulee olla hyvin hienorakenteista, jotta nopea lämpötilan nosto ja lämmönsiirto ovat mahdollisia. Saannoksi saadaan noin 70 % bioöljyä, 15 % biohiiltä ja 13 % synteetikaasuja. Nopeaa pyrolyysiä käytetään, kun halutaan tuottaa

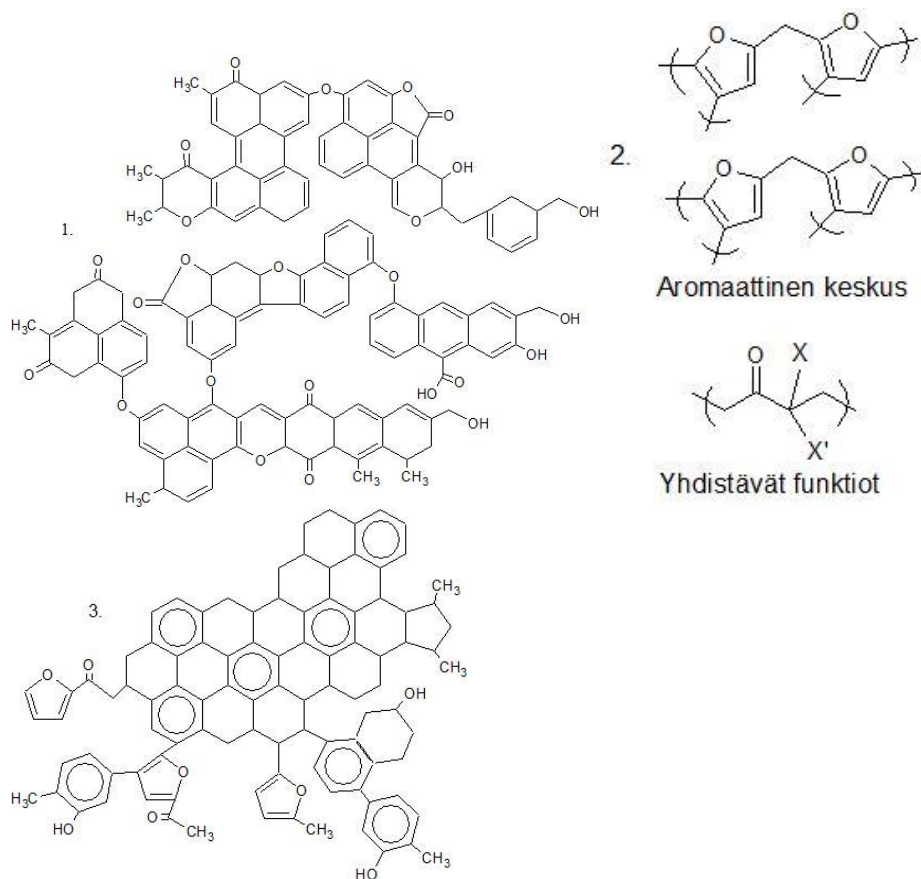
nestemäistä bioöljyä. Bioöljyä voidaan käyttää polttoaineena tai siitä voidaan johtaa muita kemikaaleja.^{3,8,15,22}

2.3.2. HTC-menetelmä

Toinen tapa hiilestä biomassaa on hydrotermien käsittely eli HTC-menetelmä. Siinä syntyvää tuotetta kutsutaan hydrohiileksi. HTC-menetelmässä termokemiallinen konversio toteutetaan matalissa lämpötiloissa autogeenisessä paineessa veden toimiessa hiilestymisen väliaineena. HTC:ssä tapahtuu hydrolysaatiota, kondensaatiota, dekarboksylaatiota ja dehydraatiota. Deionisoitua vettä käytetään ”vihreänä” liuottimena tai vaihtoehtoisesti voidaan käyttää katalyyttinä emäs-happoliuosta tai metalli-iona. Korkeintaan 220 °C lämpötiloissa ja lämpötilaa vastaavassa paineessa, aina 20 baariin asti, tuotteena syntyy pääasiassa kiinteää hiiltä ja kaasua muodostuu vain vähän, noin 1-5 %. Korkeammassa lämpötiloissa muodostuu pääasiassa nestemäistä tuotetta ja kaasua muodostuu enemmän. Monessa lähteessä onnistuneen hydrotermisen hiilestymisen lämpötilaväliksi mainitaan 150–350 °C.²³ *Titrici et al.* kertovat tyypilliseksi valmistuksen lämpötilaväliseksi 130–250 °C.^{1,7,10,23}

HTC-menetelmään on kiinnitetty laajempaa huomiota vasta viime vuosina, mutta menetelmää itsessään ollaan kokeiltu ensimmäisen kerran jo yli sata vuotta sitten. Vuonna 1911 Friedrich Bergius teki ensimmäiset kokeilut HTC-menetelmällä. Tämä oli seurausta hänen kiinnostuksesta muodostaa vetyä kivihiiltä hapettamalla. Suorittamalla saman reaktion käyttämällä lähtöaineena kivihiilen sijasta kasvibiomassaa hän huomasi, että jäljelle jäänyt kiinteä tuote muistutti rakenteeltaan kivihiiltä. Myöhemmin hän huomasi, että kasvibiomassan mätäneminen muistutti luonnossa esiintyvää kivihiilen muodostumista.^{1,24}

HTC-hiilen tutkimus on keskittynyt pääasiassa sen valmistuksen ensimmäisten askelten mekanismeihin: hydrolyysiin, dehydrataatioon ja dekarboksylaatioon. Polymerisaation ja aromatisaation tutkimus on ollut vähäisempää. Näin ollen hydrohiilen lopullisesta rakenteesta ei ole vielä tarkkaa tutkimustietoa. Sen kemialliselle rakenteelle on kuitenkin olemassa kirjallisuudessa kolme erilaista mallia, jotka on esitetty kuvassa 4.²⁵



Kuva 4. Hydrohiilelle ehdotettuja rakenteita.²⁵

Kuvan 1 rakennekaava 1 kuvaa rakenteen koostuvaksi happea sisältävistä, kondensoituneista bentseenirengasryhmistä. Se perustuu Raman, FT-IR ja XPS spektroskopiaihin. Rakenne 2 korostaa furanirakenteiden tärkeyttä areenirenkaiden sijaan ja se perustuu ¹³C NMR mittauksiin. Rakenne 3 perustuu FT-IR ja Raman spektroskopiaihin ja se on ikään kuin mallien 1 ja 2 välimuoto.²⁵

HTC:n etu kuivapyrolyysiin verrattuna on se, että lähtömateriaalina toimivaa biomassaa ei tarvitse kuivata ennen prosessia. Tämä säästää energiaa ja mahdollistaa sellaisten lähtömateriaalien paremman käytön, jotka olisivat haasteellisia pyrolyyttiselle valmistustavalle. Tällaisia lähtömateriaaleja ovat muun muassa jätevesilietteet ja kotitalousjätteet. Toinen hydrotermisen menetelmän etu pyrolyysiin nähden on se, ettei siinä muodostu myrkyllisiä kaasuja ja tervaa. Happea sisältävien funktionaalisten ryhmien johdosta hydrohiili on pyrolyysihiihtä hydrofiilisempää, joten sen käyttö vesienpuhdistuksessa aktivoinnin jälkeen voi olla tehokkaampaa kuin pyrolyyttisesti valmistetun hiilen käyttö. HTC:n aktivoinnista ja aktivoitun hydrohiilen fysikaaliskemiallisista ominaisuuksista on tehty kuitenkin vasta hyvin vähän tutkimusta.

Monet hydrohiilen valmistusta koskevat tutkimukset ovat käyttäneet lähtöaineena glukoosia. Glukoosin yksinkertaisen rakenteen vuoksi nämä tutkimukset eivät mallinna monimutkaisempien, heterogeenisten biomassojen HTC-prosessia. Hydrotermisen konversion reaktiomekanismeja ei myöskään vielä ymmärretä kunnolla.^{7,10,24}

2.4. Aktiivihiili

Aktiivihiili on laajimmin käytetty sorbentti. Aktivoinnilla tarkoitetaan sorptio-ominaisuuksien lisäämistä. Aktivointi eli hiilen ominaispinta-alan ja huokoskoon kasvatus voidaan suorittaa joko fysikaalisesti tai kemiallisesti. Lähtöaineena voidaan käyttää kivihiiltä tai biomassasta valmistettua hiilimateriaalia. Aktiivihiiltä on käytetty yleisesti vesien puhdistuksessa.^{1,26,27}

Fysikaalisessa aktivoinnissa lähtömateriaali ensin hiilestetään, jonka jälkeen syntyvä hiili aktivoidaan kaasulla, kuten hiilidioksidilla tai vesihöyryllä. Fysikaalinen aktivointi voidaan suorittaa myös hiilestyksen kanssa samanaikaisesti. Hiilidioksidia tai vesihöyryä käytettäessä aktivointi suoritetaan tyypillisesti 700-1000 °C lämpötilassa.^{26,28}

Kemiallisessa aktivoinnissa lähtöaineen hiilestäminen suoritetaan aktivoivien kemikaalien läsnä ollessa. Aktivoitkemikaaleina voivat toimia esimerkiksi KOH, HNO₃, H₃PO₄, ZnCl₂, MgCl₂, AlCl₃, NaOH tai Na₂CO₃. Toisin kuin fysikaalinen aktivointi, kemiallinen aktivointi tapahtuu yhdessä vaiheessa. Kemiallisessa aktivoinnissa käytettävät lämpötilat ovat matalampia kuin fysikaalisessa aktivoinnissa. Matalampi lämpötila johtaa huokoisempaan rakenteeseen. Lisäksi kemiallisessa aktivoinnissa käytettävät kemikaalit lisäävät pyrolyyttistä hajoamista ja estävät tuhkan syntymistä.^{26,27}

Käytettäessä biohiiltä haitta-aineiden sorptioon, sen sorptio-ominaisuuksia voidaan parantaa aktivoinnilla. Biohiilen sorptio-ominaisuuksien parantamista on kokeiltu muun muassa kaliumhydroksidilla, sinkkikloridilla, rikkihapolla ja fosforihapolla. Esimerkiksi *Chu et al.* käsittelivät tutkimuksessaan biomassoja ja biohiiliä fosforihapolla ennen pyrolyysiä, jolloin biohiilen ominaispinta-ala ja huokosmäärä saatiin huomattavasti korkeammaksi käsittelemättömiin biohiiliin verrattuna. Vaikutus perustuu siihen, että fosforihapon H⁺-ionit katalysoivat mikrohuokosten muodostumista ja molekyyliin syntyvät fosfaattiradikaalien muodostamat sillat estävät huokosrakenteiden romahtamista korkeissa lämpötiloissa.²⁹

3. BIOHIILEN KEMIALLISET JA FYSIKAALISET OMINAISUUDET

Biohiiltä voidaan valmistaa hyvin erilaisista lähtömateriaaleista erilaisissa olosuhteissa, joten luonnollisesti biohiiliäkin löytyy ominaisuuksiltaan toisistaan poikkeavia. Tyypillisiä raaka-aineita biohiilen valmistuksessa ovat puuhakkeet ja hakkuujätteet, paperiteollisuuden jätteet, viljojen akanat ja muut kasvintuotannon ja -prosessoinnin kasvijätteet, karjanlanta ja kuivike, jätevesilietteet sekä jätteen biokaasutuksen jäännösmassa. Eri biohiilet eroavat toisistaan fysikaalisesti ja kemiallisesti. Nämä ominaisuudet määräävät biohiilen käyttökohteen. IBI on asettanut vaatimuksia biohiilen fysikaaliskemiallisten ominaisuuksien testaamiselle ja niiden tuloksille.^{12,13}

3.1. Kemiallinen rakenne ja koostumus

Lähtömateriaalien monimutkaisista rakenteista ja mahdollisten reaktiomekanismien suuresta määrästä johtuen biohiilen muodostumisessa tapahtuvia kemiallisia reaktioita ei vielä tunneta kunnolla. Reaktiolämpötila säättää dominoivan reaktiotyyppin. Tyypillisiä reaktiotyyppejä ovat muun muassa sidosten katkeamiset, kondensaatio, aromatisaatio, dekarboksylaatio, dehydraatio, dekarbonylaatio ja monimutkaiset molekyylien sisäiset reaktiot.¹⁰

Biohiilen **hiilipitoisuus** on korkea ja hiili esiintyy siinä pääosin aromaattisessa muodossa. Biohiilen aromatisaatioaste riippuu lähtömateriaalista, **HTT**:sta eli korkeimmasta käsittelylämpötilasta ja retentio- eli pitoajasta HTT:ssa. Aromaattisia renkaita on biohiilessä liittyneinä toisiinsa yleensä muutamista aina kolmeenkymmeneen per molekyyli. Yleisesti hiili, typpi ja vety käsittävät yli 60 % osuuden biohiilessä esiintyvistä alkuaineista. Ravinteita, kuten kaliumia, kalsiumia, magnesiumia ja natriumia, esiintyy pienempinä konsentraatioina. Yleisesti ottaen näiden ravinteiden pitoisuudet ovat verrattain korkeampia biohiilissä, jotka on valmistettu viljelykasvien jätteistä, lannasta tai merilevästä kuin sellaisissa biohiilissä, jotka on valmistettu lähtöaineista, joissa lignoselluloosan osuus on suurempi, kuten puusta. Hiilen, hapen ja typen määrään vaikuttaa pyrolyysilämpötila. Havaintojen mukaan valmistus korkeammassa lämpötiloissa (600–700 °C) johtaa koostumukseen, joka sisältää suhteessa enemmän aromaattista hiiltä ja vähemmän vetyä ja happea funktionaalisina ryhminä. Matalissa lämpötiloissa (300–400 °C) valmistettu biohiili sisältää enemmän C-O ja C-H funktionaalisia ryhmiä. Lämpötilan kasvaessa H/C- ja O/C-suhde laskevat dehydraation ja dekarboksylaation seurauksena.

Taulukossa 1 on esitetty *Al-Wabel et al.* tutkimuksessa eri lämpötilassa valmistettujen biohiilien alkuainesuhteita. Myös lähtöaineen alkuainesuhteet on ilmoitettu. Tutkimuksessa kaikkien biohiilien raaka-aineina käytettiin *Cornocarpus erectus* kasvin jäännöksiä.^{3,12,30-32}

Taulukko 1. Alkuainesuhteet eri lämpötiloissa valmistetuille biohiilille.³²

Atomisuhde	Raaka-aine	Pyrolyysilämpötila (°C)			
		200	400	600	800
O/C	1,019	0,414	0,184	0,079	0,057
H/C	0,120	0,062	0,037	0,015	0,007
(O+N)/C	1,033	0,425	0,196	0,088	0,068
(O+N+S)/C	1,095	0,461	0,218	0,099	0,075

Korkeassa lämpötilassa valmistetussa biohiilessä on enemmän tuhkaa eli epäorgaanista ainesta kuin matalassa lämpötilassa valmistetulla. Lähtöaineita vertailtaessa puisista lähtöaineista valmistetuissa biohiilissä tuhkapitoisuus on matala. Ruohosta, viljankuorista ja oljista valmistetuissa biohiilissä tuhkapitoisuus taas on suhteellisen korkea. Lantalähtöisissä biohiilissä tuhkapitoisuus on erityisen korkea. Erityisesti fosforipitoisuus on korkea. Tuhkan sisältämiä epäorgaanisia yhdisteitä ovat Al, Fe, Mg, Ca, K, P, Si ja Na.^{3,30}

Maanparannuksessa käytettävän biohiili on monissa tutkimuksissa ollut luonteeltaan emäksistä (**pH** > 7). *Jindo et al.* tutkimuksessa pH nousi lämpötilan funktiona. Tämä on todennäköisesti seurausta siitä, että epäorgaanisten yhdisteiden konsentraatio kasvaa myös valmistuslämpötilojen noustessa. Biohiili on siis yleisimmin emäksistä ja se sisältää emäksisiä varautuneita ryhmiä. Puusta valmistetulla biohiilellä on yleensä korkeampi pH kuin esimerkiksi lannasta ja maatalousjätteistä valmistetulla.^{3,22,30,31}

3.2. Elektrokemialliset ominaisuudet

Biohiilen elektrokemialliset ominaisuudet, kuten elektroniensiiro ja -varastointikyky, mahdollistavat sen osallistumisen maaperän hapetus-pelkistysreaktioihin. Nämä elektrokemialliset ominaisuudet ovat seurausta pseudokapasitanssista, elektroninjohtokyvystä ja tuplakerroskapasitanssista.²¹

Pseudokapasitanssi tarkoittaa kykyä varastoida sähköenergiaa “faraidisten” hapetus-pelkistysreaktioiden avulla. Biohiilen kyky luovuttaa elektroneja on yleensä suurempi kuin kyky vastaanottaa elektroneja. Tämä johtuu biohiilen vähähappisissa olosuhteissa tapahtuvasta valmistuksesta, jossa biomassasta poistuu korkeassa lämpötilassa happea. Alkuperäisen biomassan korkea H-C suhde myös luo osaltaan pelkistävän ympäristön. Näin ollen pyrolyysissä muodostuva biohiili on pelkistetympää lähtömateriaaliin verrattuna, mikä nostaa sen elektroninluovutus- eli hapettumiskykyä. Biohiilen pseudokapasitanssiominaisuudet mahdollistavat sen toimimisen elektronien välittäjänä maaperän mikro-organismien ja mineraalien välillä. Nykyisen tiedon mukaan kvinoiinihydrokvinoiini (quinoene-hydroquinoene) parit ovat biohiilen pääasiallisia hapetus-pelkistysominaisuuksista vastaavia orgaanisia funktionaalisia ryhmiä. Pseudokapasitanssi on pH riippuvainen. Yksi biohiilen hapetus-pelkistysominaisuuksiin vaikuttava tekijä voi olla myös muodostuvat radikaalit eli joko aryyli-radikaalit tai kvinoiinihydrokvinoiinisysteemin välitila. Epäorgaanisen osan hapetus-pelkistysominaisuuksista vastaavat eräät metallit, kuten mangaani ja rauta, jotka voivat hapettua tai pelkistyä.²¹

Elektroninjohtokyky biohiilessä tarkoittaa elektronien liikkumista eri energiatilojen välillä. Tässä elektroninsiirtoprosessissa ei tapahdu kemiallista reaktiota, joten se on nopeampaa kuin funktionaalsiin ryhmiin perustuva elektroninsiirto. Tarpeeksi korkea pyrolyysilämpötila johtaa amorffisten hiilikerrosten kasvamiseen ja kondensoitumiseen, jolloin syntyy grafiittimaisia rakenteita. Tällöin aromaattisuus ja kiderakenteen säännöllisyys kasvavat. Elektroninjohtokyky kasvaa konjugoituneiden π -elektronisysteemien määrän kasvaessa lisääntyneen elektronien delokalisaation vuoksi.²¹

Tuplakerroskapasitanssi on seurausta ionien adsorptiosta biohiilen pinnalle, jolloin siihen varastoituu energiaa elektrostaattisesti. Tuplakerroskapasitanssilla ei ole juurikaan merkitystä maaperän biogeokemiallisten prosessien kannalta, mutta ionien elektrostaattista adsorptiota voitaisiin hyödyntää muissa sovelluksissa, kuten haitta-aineiden poistossa.²¹

3.3. Fysikaaliset ominaisuudet

Tarkasteltaessa biohiilen vaikutuksia maaperässä on erityisesti fysikaalisilla tekijöillä suuri merkitys. Biohiilen valmistusparametrit vaikuttavat lopulliseen fysikaaliseen koostumukseen, joten tutkimuksesta riippuen saadaan ominaisuuksiltaan toisistaan poikkeavia tuotteita. Myös analyysitavat ja -olosuhteet vaikuttavat saataviin tuloksiin. Näin ollen fysikaalisia ominaisuuksia tarkastellessa on järkevää vertailla samoilla metodeilla

analysoituja biohiiliä. Esimerkiksi käytetty adsorptioisotermi ja sen tulkintatapa vaikuttavat siihen mikä aineen ominaispinta-alaksi saadaan.³

Hemiselluloosa, selluloosa ja ligniini hajoavat eri lämpötiloissa, joten näiden komponenttien suhteellinen osuus ja valmistusolosuhteet pyrolyysissä vaikuttavat syntyvän biohiilen fysikaalisiin ominaisuuksiin. Niihin vaikuttaa lisäksi lähtöaineessa oleva epäorgaanisen aineksen määrä. Pyrolyysiparametreista HTT:llä on suurin merkitys lopullisen rakenteen kannalta. Toiseksi suurin merkitys ajatellaan olevan lämpötilan nosto nopeudella ja paineella. Maanparannuskäytön kannalta biohiilen tärkeimmät ominaisuudet ovat sen **ominaispinta-ala** ja **huokoisuus**. Huokosrakenne vaikuttaa ominaispinta-alaan. Lähtöainekasvin solukkorakenne voi jäädä osittain biohiilen huokosrakenteeseen.^{3,12,31}

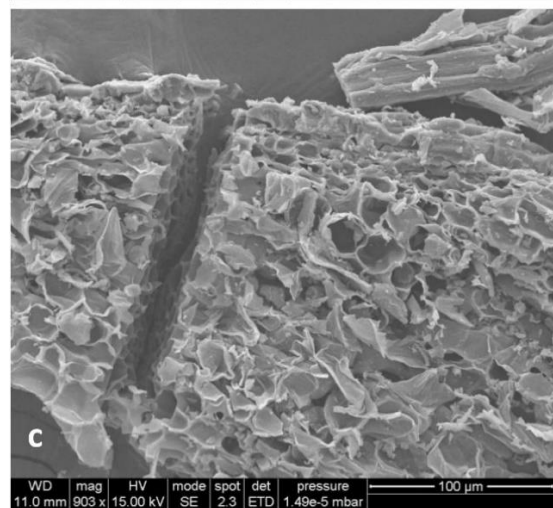
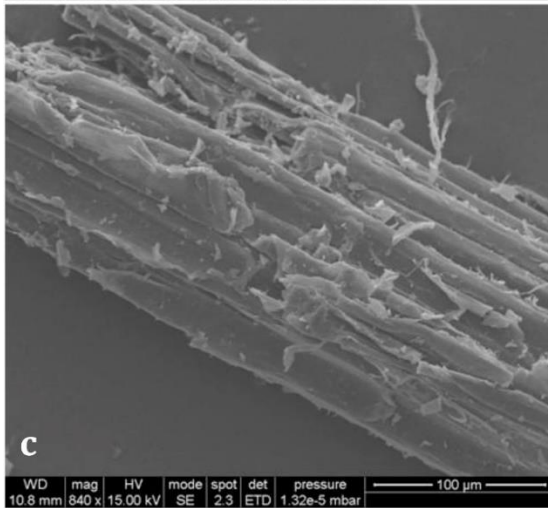
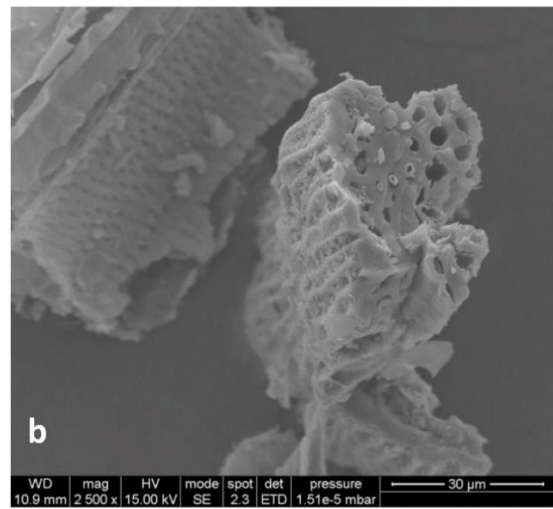
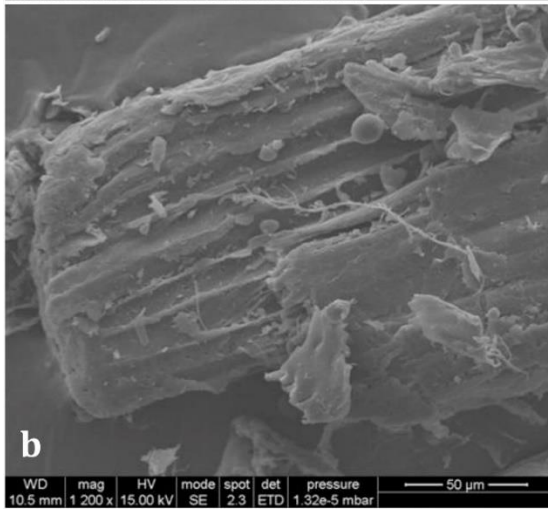
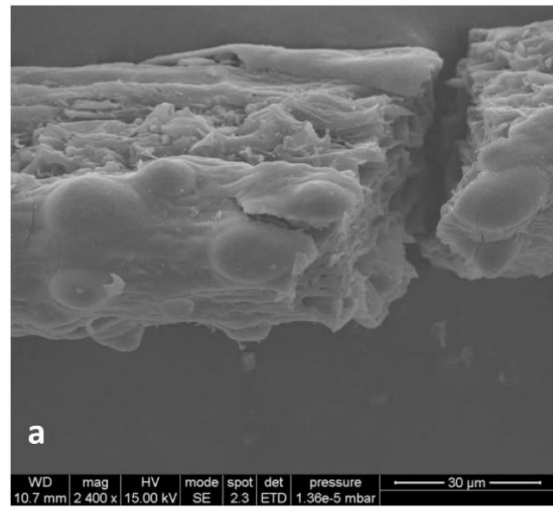
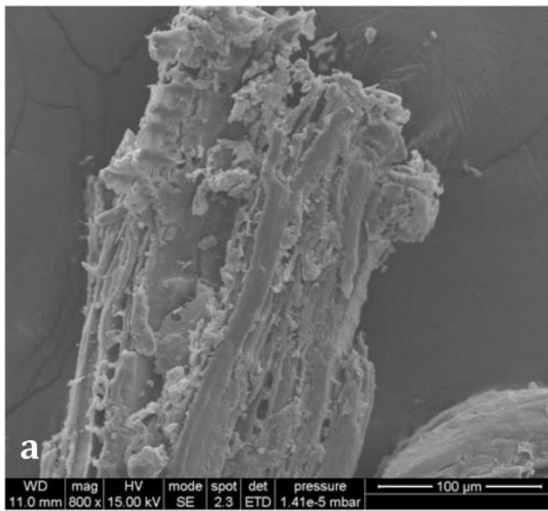
Biohiilen rakenteessa on paljon **mikro- eli hienohuokosia**. Niiden läpimitta on pienempi kuin 2 nm. Ne lisäävät biohiilen ominaispinta-alaa ja mahdollistavat pienten molekyylien adsorption. Ominaispinta-ala kasvaa yleisesti sitä mukaa mitä korkeampi HTT, mutta vain tiettyyn pisteeseen saakka, jota korkeammassa lämpötiloissa ominaispinta-ala lähtee laskuun. Hitaan lämpötilan noston pyrolyysissä on havaittu johtavan valtaosin mikrohuokoisen rakenteen syntyyn, kun taas nopea lämmitys johtaa **makro- eli karkeahuokosten** suurempaan osuuteen rakenteiden sulamisen seurauksena. Makrohuokosten läpimitta on suurempi kuin 50 nm. **Meso- eli keskihuokosten** läpimitta on 2 nm ja 50 nm väliltä.^{3,12}

Biohiilen ominaispinta-alan on huomattu kasvavan lämpötilan funktiona. Taulukossa 2 on esitetty *Jindo et al.* tutkimuksessa omenapuun oksista ja tammipuusta eri lämpötiloissa valmistettujen biohiilien ominaispinta-aloja. Tutkimuksessa biohiilien ominaispinta-alat määritettiin käyttämällä N₂ sorptioisotermejä ja ominaispinta-alajakauma määritettiin Brunauer-Emmet-Teller (BET) metodilla.³¹

Taulukko 2. Ominaispinta-aloja eri lämpötiloissa valmistetuilla biohiilillä.³¹

Lähtöaine	Lämpötila (°C)	BET ominaispinta-ala (m ² /g)
Omenapuun oksat	400	11,90
	500	58,60
	600	208,69
	700	418,66
	800	543,43
Tammi	400	5,60
	500	103,17
	600	288,58
	700	335,61
	800	398,15

Kuvassa 5 vasemmalla on esitetty pyyhkäisyelektronimikroskoopilla (SEM) saadut kuvat *Fiore et al.*¹⁸ suorittamassa tutkimuksessa käytetyistä lähtöaineista (eukalyptus, kumipuu ja järviruoko). Kuva 6 on samasta tutkimuksesta. Siinä on SEM-kuvat yhdestä lähtöaineesta, järviruoko, kolmella eri pyrolyysireaktorilla valmistetuista, pyrolyysin jälkeen hiilidioksidilla fysikaalisesti aktivoituista biohiilistä. Kuvista nähdään, kuinka lopputuotteena saatu aktivoitu biohiili on lähtömateriaalia huokoisempaa ja sillä on biohiilelle tyypillinen hunajakennomainen tai sienimäinen mikrorakenne.¹⁸



Vasemmalla: Kuva 5. SEM mikro kuvat (800-2000x suurennos) lähtöbiomassoista a. eukalyptys b. kumipuu c. järviruoko¹⁸

Oikealla: Kuva 6. SEM-mikro kuvat (900-2400x suurennos) järviruo'osta kolmessa eri reaktorissa valmistetuista, aktivoituista biohiilistä.¹⁸

Biohiilessä oleva tuhkan osuus vaikuttaa sen huokoisuuteen ja ominaispinta-alaan. Tuhka voi tukkia biohiilen mikrohuokosia vähentäen näin sen ominaispinta-alaa. *Jindo et al.* esimerkiksi osoittivat, että eri lämpötiloissa riisimateriaaleista valmistetuilla biohiilillä oli kaikilla korkea tuhkapitoisuus, jolloin ominaispinta-ala oli huomattavasti pienempi verrattuna tutkimuksessa valmistettuihin puupohjaisiin biohiiliin, joissa tuhkapitoisuus oli pieni.³¹

4. BIOHIILEN VAIKUTUKSET MAAPERÄSSÄ

Biohiilen lisäys maaperään vaikuttaa maaperän kemiallisiin ja fysikaalisiin ominaisuuksiin. Tästä seuraa mikrobitalon muutoksia ja vaikutuksia maaperän biokemiallisiin prosesseihin. Useiden tutkimusten¹⁶ pohjalta on havaittu, että biohiilen lisäys viljelymaahan lisää maanpäällisen kasvuston tuotantoa. Biohiili vaikuttaa suoraan maan happamuuteen sekä kasveille käyttökelpoisen veden ja ravinteiden määrään. Suurin hyöty biohiilestä saadaan happamissa ja ravinneköyhissä maissa.^{14,16,30} Biologisia vaikutuksia tarkastellaan tässä kappaleessa fysikaalisten ja kemiallisten vaikutusten yhteydessä, koska ne ovat lähtökohtana biologisille vaikutuksille.

Biedermanin ja Harpolen vuonna 2013 julkaistussa meta-analyysissä arviotiin biohiilen vaikutus ekosysteemeihin 317 kokeen pohjalta, jotka perustuivat 114 artikkeliin. Näiden tutkimusten pohjalta voidaan yleistää, että erilaisista ilmastoista ja maaperistä riippumatta biohiilen lisäys maaperään kasvattaa viljelysatoa, maanpäällisen kasvuston tuotantoa, tyypeä sitovien bakteerien määrää, rhizobia-bakteereja sisältävien juurinystyröiden määrää, maaperän mikrobibiomassaa ja kasvin kaliumkonsentraatiota. Lisäksi se kasvattaa maaperän kalium-, fosfori-, kokonaistyyppi- ja kokonaishiilipitoisuutta. Myös maaperän pH:n on havaittu nousevan biohiilen lisäyksen myötä eli maaperän happamuus laskee. Tekijöitä, joihin biohiilen lisäys ei vaikuttanut merkittävästi, olivat maaperän epäorgaanisen typen määrä, juurien mykorritsan määrä, maaperän fosforipitoisuus, kasvin tyyppipitoisuus ja maanalaisen kasvuston tuotanto. Se ei myöskään vaikuttanut maanpäällisen ja maanalaisen biomassan keskinäiseen suhteeseen. Tutkimus biohiilen vaikutuksesta sen istutuskohteena toimivaa viljelymaata ympäröiviin ekosysteemeihin, esimerkiksi ympäröiviin vesistöihin, on ollut erittäin vähäistä. Myös biohiilen valmistuksen ja kuljetuksen vaikutukset ovat herättäneet huolta. Näin ollen siitä, ovatko biohiilen nettovaikutukset positiivisia vai negatiivisia, ei ole vielä kaikenkattavaa näyttöä.¹⁶

Yleisesti suhteellisen matalissa lämpötiloissa valmistetut biohiilet sisältävät paljon haihtuvaa ainesta. Koska tämä haihtuva aines sisältää helposti hajoavia substraatteja, voi niillä olla positiivinen vaikutus kasvien kasvuun. Korkeissa lämpötiloissa valmistetut biohiilet puolestaan ovat resistentimpiä hajoamiselle ja niillä voi olla paremmat sorptio-ominaisuudet. Nämä ominaisuudet ovat seurausta vahvasti aromaattisesta rakenteesta ja suuresta ominaispinta-alasta.³¹

4.1. Fysikaaliset vaikutukset

Biohiilen fysikaaliset ominaisuudet vaikuttavat maaperään suorasti ja epäsuorasti. Biohiilen lisäys vaikuttaa maaperän **koostumukseen**, **rakenteeseen**, **teksturiin**, **syvyyteen** ja **huokoisuuteen**. Vaikutukset ovat seurausta muutoksista huokoskoon jakaumassa, partikkelikokojakaumassa, ominaispinta-alassa, tiheydessä ja pakkautuvuudessa. Muuttamalla näitä maaperän fysikaalisia ominaisuuksia biohiili vaikuttaa suoraan maaperän aggregaatioon eli murukokoon, muokattavuuteen, dynamiikkaan turpoamisessa ja kutistumisessa, kationinsitomiskykyyn, permeabiliteettiin sekä veden lisäyksen ja lämpötilamuutosten aiheuttamaan vasteeseen.³

4.1.1. Huokoisuus ja mururakenne

Maaperän rakenteella on suuri merkitys sen kannalta, kuinka hyvin ravinteet pysyvät maaperässä. Biohiili voi parantaa maaperän mururakennetta ja sen kestävyyttä. Biohiilen korkealla ominaispinta-alalla ja huokoisuudella on vaikutuksia myös maaperän ravinnepitoisuuteen ja mikrobitoimintaan. Makrohuokokset tarjoavat mikrobeille kasvualustan ja juurikarvat tunkeutuvat niihin.^{3,33}

Biohiilellä on yleisesti havaittu olevan positiivinen vaikutus maaperän **aggregaatioon**. Aggregaatti on ikään kuin maaperän perusyksikkö ja biohiili muodostaa aggregaatteja maaperän organo-mineraalisten yhdisteiden kanssa. Biohiilen kvinoiiniryhmät sitovat biohiiltä maaperän murusiin hapetus-pelkistysominaisuuksiensa vuoksi. Positiivisia vaikutuksia aggregaation kannalta on havaittu ainakin hiekka- ja savimaaperissä.^{22,30}

Biohiili ei kaikissa tapauksissa lisää maan huokoisuutta. Esimerkiksi hienojakoisessa maaperässä biohiilen ja maahiukkasen väliin ei välttämättä pääse syntymään huokosia. Biohiilen huokokset voivat myös tukkeutua huokosiin joutuvista maahiukkasista tai eliöstöstä tai puristuksen vuoksi.¹²

4.1.2. Vedenpidätyskyky

Maaperän orgaaninen aines sitoo osaltaan vettä maaperään, joten orgaaniset maanparannusaineet yleisesti nostavat maaperän vedenpidätyskykyä. Tuoreena biohiili on yleensä hydrofobista, mutta ajan myötä sen hydrofobisuus laskee. Matalan HTT:n biohiilet ovat yleensä hydrofobisempia kuin korkean HTT:n. Biohiilen vettä sitova vaikutus on siis seurausta sen huokoisuudesta eikä pintakemiallisista ominaisuuksista. Kokonaisvedenpidätyskyky riippuu sekä biohiilen huokoisuudesta että hydrofobisuudesta. Suhteellisen korkeissa lämpötiloissa (400–700 °C) tuotettu biohiili lisää maaperän vedenpidätyskykyä. Tämä on sidoksissa korkean valmistuslämpötilan ominaispinta-alaa nostattavaan vaikutukseen. Biohiilillä, joilla on suuri ominaispinta-ala ja joiden makrohuokosten läpimitta on yli 50 nm, voi olla hyvä vedenpidätyskyky. Huokosissa, joiden koko on 10–80 µm vesi on kasveille saatavilla olevassa muodossa.^{3,12,33}

4.2. Kemialliset vaikutukset

4.2.1. pH

Biohiilen lisäys voi nostaa maaperän **pH**:ta. Maaperään lisättävän biohiilen määrä vaikuttaa siihen, kuinka paljon pH nousee. *Lehmann et al.* esimerkiksi ovat raportoineet erään pottikokeen (pot experiment) pohjalta maaperän pH:n nousseen biohiilen lisäyksen johdosta 0,36 yksikköä. Biohiilen ja lannoitteen yhteislisäys nosti pH:ta 0,75 yksikköä. Biohiilen pH:ta nostattava vaikutus voi olla suora seuraus siitä, että maaperään lisättävä biohiili itsessään on emäksistä. Vaihtoehtoisesti pH:n nousu voi olla epäsuora seuraus siitä, että biohiili kykenee sitomaan pintansa hapettuneisiin funktionaalisiin ryhmiin kationeja. Biohiili voi nostaa maaperän pH:ta laskemalla liukoisena olevien H⁺-ionien konsentraatiota. Biohiili kykenee sitomaan itseensä muitakin kationeja, kuten alumiini- ja rautaioneja. Happamassa maaperässä raudan sitomisella on suuri merkitys, sillä se laskee maaperän rautaoksidipitoisuutta ja vapauttaa rautaoksideihin sitoutuneena ollutta fosforia kasveille käyttökelpoiseen muotoon. Maaperän pH:n nousu rajoittaa myös myrkyllisten alkuaineiden, kuten kadmiumin ja alumiinin, liikkuvuutta. Suurin pH:n nousu voidaan nähdä maaperissä, jotka ovat happamia ja joissa orgaanisen aineksen määrä eli **SOM-pitoisuus** on korkea. Biohiili voisi pH:ta nostattavan vaikutuksensa vuoksi toimia vaihtoehtona happamien maiden kalkitsemiselle. Etu kalkkikiveen nähden on se, että biohiili on maaperässä huomattavasti pysyvämpää.^{3,16,22,30}

4.2.2. Kationinvaihtokapasiteetti

Kationinvaihtokapasiteetin (KVK) on havaittu kasvavan biohiilen lisäyksen myötä. Tämä nostattaa ravinteiden saatavuutta kasveille. Esimerkiksi lantapohjaisella biohiilellä on korkeampi kationinvaihtokyky kasvattava vaikutus kuin puupohjaisella biohiilellä. Kationinvaihtokapasiteetilla tarkoitetaan maaperän hiukkasten kykyä sitoa kationeja pinnallensa. Biohiilen KVK yleensä kasvaa sitä mukaa mitä kauemmin biohiili on ollut maaperässä, koska ajan myötä biohiili hapettuu. Hapettuneessa biohiilessä on enemmän COO^- -funktionaalisia ryhmiä, ja pintavaraus on negatiivinen. Tämä kasvattaa kationinvaihtokykyä. Myös sillä, että biohiilen varaustiheys kasvaa orgaanisten aineiden ja muiden yhdisteiden adsorboituessa biohiileen, on kationinvaihtokyky kasvattava vaikutus. Korkeissa lämpötiloissa valmistetuilla biohiilillä on matalampi happi-hiilisuhde ja näin ollen vähemmän happea sisältäviä funktionaalisia ryhmiä, joten niiden oma KVK on melko matala. Kuitenkin niiden korkea pH ja suuri ominaispinta-ala kompensoivat tätä puutetta, ainakin jos maaperän SOM-pitoisuus on korkea.^{12,22,30,31}

4.2.3. Ravinteet

Biohiili vaikuttaa maaperän **ravinnepitoisuuteen** ja **ravinteiden saatavuuteen** kasveille. Ravinteiden pidätys on tärkeimpiä biohiilestä maaperässä saatavia hyötyjä. Ravinteiden pidätys estää niiden poistumista valumavesien mukana, jolloin ne jäävät maaperään kasvien käyttöön. Biohiili itsessään voi sisältää eri ravinteita lähtöainebiomassasta riippuen. Puupohjainen biohiili esimerkiksi sisältää paljon liukenevaa kaliumia ja vaihtelevia määriä kalsiumia ja fosforia. Yleisesti ottaen matalammassa lämpötilassa valmistetuilla biohiilillä on positiivisempi vaikutus maaperän hedelmällisyyteen kuin korkeammassa lämpötilassa valmistetuilla biohiilillä. Monet tutkimukset^{30,34} osoittavat biohiilen osallistuvan maaperän typpikiertoon muun muassa typen mineralisaatioon, denitrifikaatioon ja NH_4^+ -ionien konsentraatioon vaikuttamalla. Useissa tutkimuksissa on osoitettu, että biohiili voi vähentää maaperän N_2O -päästöjä jopa 50-90 %. Biohiilen maaperän pH:ta nostattava vaikutus voimistaa dityppioksidin muuttumista typeksi (N_2).^{12,31}

4.2.4. Organisen hiilen osuus

Monet tutkimukset³⁰ ovat osoittaneet, että biohiili nostaa **SOC-pitoisuutta** eli maaperän orgaanisen hiilen pitoisuutta. Tämä on luultavasti seurausta biohiilen pysyvästä rakenteesta. Toisaalta biohiilten kasvien kasvulle suotuisten ominaisuuksien seurauksena maaperän orgaanisen aineksen määrä eli **SOM-pitoisuus** kasvaa. Tämä voi johtaa kasvuun

vapautuvan hiilidioksidin määrässä. Toinen vaikutin CO₂-päästöjen kiihtymiseen voi olla maaperän orgaanisen hiilen (SOC) hajoamisen kiihtyminen biohiilen vaikutuksesta. Tätä ilmiötä kutsutaan nimellä **priming effect**. Positiivinen *priming effect* kiihdyttää hiilidioksidin vapautumista ja negatiivinen *priming effect* hillitsee hiilidioksidin muodostumista. Biohiili itsessään ei saa suoraan aikaan orgaanisen hiilen hajoamisen kiihtymistä, vaan ilmiön on havaittu olevan mikrobien aikaansaamaa. Hiilen lisäyksen vaikutuksista hiilidioksidin vapautumiseen on tehty pääasiassa lyhyen aikavälin tutkimusta, joten näyttöä biohiilen pitkäaikaisvaikutuksista maaperän hiilikiertoon ei vielä juurikaan ole. *Terra preta* -maat ovat kuitenkin antaneet hyvää näyttöä siitä, että hiiltynyttä materiaalia sisältävä maaperä sisältää myös orgaanista hiiltä, toisin kuin ympäröivät trooppiset hiiliköyhät maaperät. Lisäksi on huomattu, että lisättäessä labiilimpaa hiiltä biomassan muodossa maaperään, se hajosi *terra preta* -maassa 25 % hitaammin kuin biohiiltä sisältämättömässä maaperässä. Näin ollen orgaanisen hiilen kiihtynyt hajoaminen saattaa olla vain lyhytaikainen vaikutus, joka ilmenee vain vähän aikaa biohiilen lisäyksen jälkeen.^{2,30,35,36}

4.2.5. Orgaaniset ja epäorgaaniset haitta-aineet

Sen lisäksi, että biohiiltä voidaan käyttää maaperässä maanparannusaineena, voidaan sitä potentiaalisesti käyttää maaperän orgaanisten ja epäorgaanisten **saasteiden puhdistamisessa** sen hyvien sorptio-ominaisuuksien vuoksi. Biohiilen käytöstä vedenpuhdistuksessa on tehty enemmän tutkimusta, mutta tutkimustulosten määrä epäpuhtauksien sitomisesta maaperässä biohiilen avulla on vähäisempää. Kenttäkokeita on tehty vain vähän, mutta laboratoriokokeista on saatu hyviä tuloksia.^{11,12}

Orgaanisten epäpuhtauksien pidättämisen on havaittu olevan tehokkaampaa kuin epäorgaanisten epäpuhtauksien. Tämä johtuu orgaanisten ja epäorgaanisten aineiden erilaisista vuorovaikutusmekanismeista biohiilen kanssa. Orgaanisen aineksen sorptio riippuu lähinnä huokoskoosta ja ominaispinta-alasta. Täten biohiili on korkean ominaispinta-alansa ja mikrohuokoisuutensa ansiosta hyvä sorbentti orgaanisille yhdisteille. Epäorgaanisten yhdisteiden, erityisesti metallien, pidättämisessä tärkeimpiä vuorovaikutusmekanismeja ovat elektrostaattinen attraktio, ioninvaihto ja saostaminen. Matalissa lämpötiloissa valmistetussa biohiilessä on enemmän happea sisältäviä funktionaalisia ryhmiä ja parempi kationinvaihtokyky, jolloin se sopii ominaisuuksiltaan epäorgaanisten saasteiden pidättämiseen.^{11,12}

4.3. Mikrobiologiset vaikutukset

Biohiili vaikuttaa maaperän mikrobitoimintaan. Se muuttaa mikrobien elinympäristöä ja luo itse uutta kasvualustaa mikrobitoiminnalle, nostaa näin mikrobien määrää ja aktiivisuutta. *Gul et al.* (2015) meta-analyysin mukaan hidaspölyisillä eri lähtöaineista tuotetut biohiilet lisäsivät maaperän mikrobeja määrällisesti ja paransivat mikrobiyhteisöjen rakenteita. Vaikutukset olivat nähtävissä sekä lyhyissä, laboratorionkokeissa (≤ 90 päivää) ja pitkissä, 1–3 vuotta kestäneissä kenttäkokeissa. Tutkimusten perusteella maatalousjäte- ja lantapohjaiset biohiilet lisäävät mikrobien määrää enemmän kuin puupohjaiset biohiilet.²²

Yleisesti ottaen syyt biohiilen mikrobien määrää ja aktiivisuutta nostavaan vaikutukseen ovat pH:n nousussa, maan kuohkeutumisessa, vedenpidätyskyvyn kasvussa ja ravinnepitoisuuksissa. Lisäksi biohiili tarjoaa mikrobeille uutta elinympäristöä huokosissaan. Pitkän aikavälin tutkimuksissa on huomattu, että biohiilen säännöllinen lisäys maaperään joko lisäsi mikrobimassaa tai vaikutus oli neutraali. Biohiilen lisäysmäärä säätelee sitä, minkälainen vaikutus lisäyksellä on maaperän mikrobieliöstöön.³⁰

5. KÄYTTÖ MAANPARANNUKSESSA

Lannoitelaisissa 29.6.2006/539 pykälässä 4 määritellään maanparannusaineiksi aineet, “joita lisätään maahan sen fysikaalisten ominaisuuksien ylläpitämiseksi ja parantamiseksi, tai lisäämään maan biologista toimintaa”. Samaisen lannoitelain pykälässä 5 lannoitevalmisteiden yleisistä vaatimuksista sanotaan, että ”lannoitevalmisteiden on oltava tasalaatuisia, turvallisia ja käyttötarkoitukseensa sopivia ja niiden tulee täyttää lannoiteasetuksessa ja tässä laissa sekä sen nojalla annetuissa säädöksissä asetetut vaatimukset.” Kappaleessa 4 esitettyjen maanparannusvaikutusten vuoksi biohiilen katsotaan tuovan monia etuja maanviljelyyn. Biohiiltä voidaan lisätä peltoon jauheena tai pellettinä, sekoittaen tai sekoittamatta, kompostin kanssa tai ilman. Lisäystapoja on siis monia. Eroosion välttämiseksi biohiiltä olisi hyvä lisätä pintalevitystä syvemmälle. Biohiilen maaperän ominaisuuksia parantavasta vaikutuksesta löytyy runsaasti tieteellistä näyttöä, mutta tieto biohiilen vaikutuksista ekosysteemien ominaisuuksiin puuttuu lähes kokonaan.^{12,14}

Biohiilen kasvien kasvua parantavasta vaikutuksesta on saatu enimmäkseen trooppisilla vyöhykkeillä. Tutkimusta muilla ilmastovyöhykkeillä tarvitaan lisää. Boreaalisella

vyöhykkeellä maaperän kalkitus on yleensä kunnossa ja maaperä on luonnostaan runsashumuksista. Positiivisin vaikutus maaperään voidaan havaita subtrooppisilla ja trooppisilla vyöhykkeillä, arideilla eli kuivilla alueilla sekä karkeilla ja happamilla mailla. Runsaravinteisilla mailla biohiilen vaikutus voi olla jopa satoa huonontava.^{12,14}

Biohiilen vaikutuksesta maanviljelyyn tarkoitettuun maaperään on tehty huomattavasti enemmän tutkimusta kuin sen lisäyksestä metsiin. Biohiilen sekoittaminen **metsämaaperään** on vaikeaa tehdä vahingoittamatta juuria ja kenttäkerrosta ellei lisäystä tehdä uuden taimikon istutusvaiheessa tai kylvövaiheessa. Biohiilellä on havaittu olevan positiivinen vaikutus taimien kasvuun, mutta vanhempien puiden kasvuun sen ei ole havaittu vaikuttavan. Yleensä biohiilen lisäyksen vaikutukset ovat siis olleet joko positiivisia tai neutraaleja. Erityisesti ravinneköyhien plantaasimetsien maaperässä biohiilestä voisi olla hyötyä.^{12,30}

Lukuisten tutkimusten perusteella biohiilen lisäyksellä **maataloustarkoitukseen** kasvatettavien kasvien viljelymaaperään on monia positiivisia vaikutuksia. *Biederman et al.* meta-analyysissä on koottu näitä kasvintuotannon kannalta hyödyllisiä ominaisuuksia, jotka pohjautuvat lukuisiin eri tutkimuksiin. Näitä havaittuja positiivisia vaikutuksia ovat maaperän vedenpidätyskyvyn kasvu, N₂O päästöjen lasku, kasvien kasvun kiihtyminen, raskasmetallien sitominen pois biologisesta kierrosta, kasvitautien väheneminen ja ravinteiden huuhtoutumisen väheneminen. *Jeffrey et al.* meta-analyysin mukaan biohiili kasvattaa viljelysatoa 10 %. Tämä ei kerro kuitenkaan pitkän aikavälin vaikutuksista satoon. Positiivisimmat vaikutukset huomattiin lisättäessä biohiiltä 100 t/ha. Sellaiset maaperät, joissa oli joko hapan tai neutraali pH ja jotka olivat joko karkea- tai keskihuokoisia, vastasivat positiivisimmin biohiililisäykseen.^{16,37}

VTT on tutkinut eri lämpötiloissa valmistettujen biohiilien vaikutusta ohran, retiisin ja raiheinän kasvuun. Ohran satoon biohiililisäyksillä ei ollut mitään vaikutusta. Retiisin satoa biohiililisäys kasvatti. Biohiilen lisäyksen välittömänä seurauksena raiheinän kasvu heikkeni, mutta ajan myötä kosteus- ja ravinneolosuhteiden heikennyttyä biohiili alkoi vaikuttamaan satoon positiivisesti. Myös *Jeffrey et al.* meta-analyysissä raiheinän käsittäneissä tutkimuksissa huomattiin biohiilellä olleen negatiivinen vaikutus satoon. Samassa meta-analyysissä biohiilellä todettiin olleen tutkimuksissa erityisen positiivinen vaikutus soijapapujen ja retiisien satoon. Tutkimusten pohjalta voidaan todeta, että sekä

kasvien että biohiilen ominaisuudet yhdessä vaikuttavat kasvien kasvuun ja tarkkoja vaikutusmekanismeja ei tunneta.^{14,37}

Jin et al. viisi vuotta kestäneessä tutkimuksessa huomattiin biohiilen kasvattavan rypsin satoa, mutta sen vaikutus heikkeni ajan myötä. Kyseisessä tutkimuksessa maaperä oli hapanta ”red soil” maaperää Kiinassa. Positiivisen vaikutuksen ajateltiin olevan enimmäkseen yhteydessä biohiilen maaperän pH:ta kasvattavaan vaikutukseen ja muutoksiin maaperän vesisisällössä. Tutkimuksen pohjalta voidaan todeta, että biohiililisäys ei saa aikaan pysyvää nousua maaperän hedelmällisyydessä ja sadossa, vaan sen vaikutukset heikkenevät ajan kuluessa.³⁸

6. Yritystoiminta ja sidosryhmät

Vuonna 2006 perustettiin kansainvälinen biohiilen tutkimusta ja kaupallistamista promoava, voittoa tavoittelematon järjestö, *The International Biochar Initiative (IBI)*. Perustamisen jälkeen yhdistys on järjestänyt kolme kansainvälistä biohiilikonferenssia. IBI toimii alustana sidosryhmien yhteistyölle, hyvälle teollisuuskäytännöille sekä eettisille ja ympäristöystävällisille standardeille. IBI tarjoaa standardoidun tuotekuvauksen ja laadunvarmistusohjeet maaperään istutettavalle biohiilelle. Ohjeet ja standardit kehitettiin tukemaan biohiilitutkimuksen edistymistä tarjoamalla yhtenäistä tietoa biohiilimateriaalien karakterisoinnista. Näin voidaan yhtenäistää valmistettavien biohiilien laatua.³⁹

Vuodesta 2012 lähtien *The European Biochar Certificate (EBC)* on tehnyt yhteistyötä IBI:n kanssa. EBC:n standardien mukaan valmistettu biohiili täyttää kestävän, energiatehokkaan ja vähäpäästöisen valmistuksen ja positiivisen hiilijalanjäljen kriteerit. Standardin saanut biohiili on laadukasta ja sen haitta-ainepitoisuus on matala. EBC monitoroi biohiilien laatua jatkuvasti.⁴⁰

Suomestakin löytyy biohiileen keskittynyt järjestö. Vuoden 2017 maaliskuussa ensimmäisen Suomessa järjestetyn biohiililyöpajan aikana perustettiin *Suomen Biohiiliyhdistys SBY ry*. Yhdistyksen jäseneksi voivat liittyä kaikki biohiilestä kiinnostuneet yksilöt ja yritykset.⁴¹

Suomessa biohiiltä valmistaa kaupallisesti muun muassa *Carbons Finland Oy*, entinen *Pajupojat Oy*, joka on vuonna 2014 perustettu startup-yritys. Sen lisäksi, että *Carbons* valmistaa biohiiltä maatalouden käyttötarkoituksiin, on sillä myös biohiililaatuja, jotka on tarkoitettu kompostointiin, viherrakenteiden kasvualustaksi ja hulevesien sekä suoto- ja

valumavesien käsittelyyn. Yrityksen tarjoamat Carbons Plus -tuotteet valmistetaan kotimaisesta pajupuusta. Carbons suorittaa tutkimustoimintaa biohiilien jatkojalostuksesta funktionaaliseksi hiiliksi. Tavoitteena on luoda kansainvälisiä konsepteja ja korkean jalostusasteen GreenTech-biohiilituotteita. Yrityksellä on yksi patenti.⁴²

Toinen esimerkki suomalaisesta biohiiltä valmistavasta yrityksestä on Carbofex Oy. Carbofex valmistaa PEFC-sertifioidusta kuusipuusta 600 °C lämpötilassa biohiiltä, joka alittaa reilusti Euroopan Biohiilsertifikaatissa raskasmetalleille ja PAH-yhdisteille säädetyt raja-arvot. Carbofexin Hiidenrannan laitos hyödyntää biohiilen tuotannon ohella tuotantoprosessissa tuotetun kaasun ja öljyn lämmöntuotantoon Tampereen Sähkölaitoksen kaukolämpöverkossa. Laitos toimii lähienergiaa tuottavana hiilinegatiivisena biolämpölaitoksena.⁴³

7. BIOHIILI HIILINIELUNA

Biomassan muuntaminen biohiileksi siirtää hiiltä nopeasta kierrosta huomattavasti stabiilimpaan muotoon. Normaalisti biomassa hajoaa suhteellisen nopeasti, jolloin kasvien fotosynteesissä sitoma hiili palaa takaisin ilmakehään hiilidioksidina. Biohiili hajoaa huomattavasti hitaammin. Tämä stabiilius on seurausta biohiilen kondensoituneesta, aromaattisesta molekyyli-rakenteesta. Jos biohiilen tuotanto toteutetaan kestävästi, ovat sen nettohiilidioksidipäästöt nollassa. Kestävä tuotanto vaatii muun muassa sen, että kasveja kasvatetaan samalla tahdilla, kun niitä hiilestetään biohiileksi. Stabiiliutensa vuoksi biohiili voisi toimia hyvänä hiilinieluna.^{3,16}

Biohiili itsessään voi toimia hiilinieluna, mutta lisäksi sen käyttö maanparannuksessa voi lisätä kasvibiomassan määrää. Kasvibiomassan määrällinen kasvu on seurausta biohiilen maata parantavista ominaisuuksista, joita käsiteltiin kappaleissa 4 ja 5. Metsät ovat tärkeässä roolissa maapallon hiilikierrossa. Vuosien 1990 ja 2015 aikana metsien kokonaispinta-ala pieneni 0,29 miljardia hehtaaria. Kuitenkin istutusmetsien määrä tänä aikana kasvoi 110,4 miljoonalla hehtaarilla. On tärkeää huolehtia metsien kunnosta, jotta meillä on jatkossakin hiilinieluna toimivia metsiä.³⁰

Kammann *et al.* (2012) raportoivat useiden tutkimuksien pohjalta, että joissakin tapauksissa biohiilen lisäys maaperään on johtanut huomattavaan hiilidioksidipäästöjen vähenemiseen, kun taas joissakin muissa tapauksissa CO₂ päästöt ovat joko päinvastaisesti kasvaneet tai pysyneet muuttumattomina. Koska biohiili lisää kasvien kasvua, lisää se hajoavan biomassan määrää. Tämä on yksi selitys lisääntyneille hiilidioksidipäästöille.

Toinen selitys on se, että joissakin tapauksissa biohiili kiihdyttää maaperän orgaanisen aineksen hajoamista. Tarvitaan pitkän aikavälin tutkimusta, jotta nähtäisiin, onko biohiilen vaikutus loppujen lopuksi enemmän hiiltä sitovaa vai vapauttavaa. *Terra preta* -maat antavat viitteitä siitä, että kaiken kaikkiaan biohiilen hiiltä sitova vaikutus olisi merkittävämpi kuin sen hetkellinen hiilidioksidin vapautumista lisäävä vaikutus.²

Hagemann et al. (2017) tutkivat biohiilen lisäystä yhdessä ei-pyrogeenisen orgaanisen aineen kanssa. Tutkimuksessa biohiilen pinnalle muodostui orgaaninen kerros. Myös muutaman vuoden maaperässä olleeseen biohiileen, joka oli ennen istutusta kastettu lannoitteessa, oli muodostunut orgaaninen kerros. Tutkimuksen tulosten pohjalta todettiin, että biohiilen pinnalle ikääntymisen myötä muodostuva orgaaninen pinnoite saattaa edesauttaa biohiilen pysyvyyttä maaperässä. Pinnan orgaaninen aines voi suojata biohiilen aromaattista pintaa hajoamiselta.⁴

8. TULEVAISUUS

Jotta biohiiltä voidaan alkaa valmistamaan kaupallisesti laajemmin, tulisi karakterisointimenetelmiä yhtenäistää. Biomassatyyprien, pyrolyysiolosuhteiden ja biohiilen ominaisuuksien väliset korrelaatiot tulisi ymmärtää paremmin. Tutkijoiden tulisi myös esittää kaikki tutkimustensa muuttujat tarkemmin. Esimerkiksi käytettäessä lähtöaineena jotain puuta, tulisi sen laji aina ilmoittaa, koska eri puulajeista saadaan ominaisuuksiltaan erilaisia biohiiliä, jolloin vaikutukset maaperässä eroavat toisistaan. Biohiilelle on kehitetty standardeja ja muun muassa IBI ja EBC kehittävät sertifikaattejaan jatkuvasti uusien tutkimustulosten pohjalta. Lisäksi kenttäkokeita ja pitkän aikavälin tutkimusta tarvitaan enemmän. Pitkän aikavälin tutkimusta tarvitaan muun muassa siksi, että saadaan tietoa maanmuokkauksen vaikutuksesta biohiilen liikkuvuuteen ja ominaisuuksiin maaperässä. Tutkimusta tulisi suorittaa enemmän myös pohjoisemmilla ilmastovyöhykkeillä.^{18,37}

Täytyy huolehtia, ettei biohiiltä yhdessä muiden biomassapohjaisten tuotteiden kanssa aleta valmistamaan liian innokkaasti, koska tällöin nettovaikutukset ilmastolle saattavat kääntyä positiivisesta negatiiviseen. Liika maatalousjätteen poisto maaperästä on myös huonoksi maaperälle voimistuvan eroosion vuoksi, joten käytettäessä lähtöaineena maatalousjätteitä, tulee ottaa huomioon kuinka paljon kasvien jäännöksiä jätetään maaperän suojaksi.³

Ristiriitaistenkin tutkimustulosten vuoksi, tutkimusta tulee suorittaa lisää. Kaiken kaikkiaan biohiili vaikuttaisi potentiaaliselta tavalta sitoa hiiltä pitkäaikaisesti maaperään parantaen samalla maaperän ominaisuuksia. Tässä tulee ottaa huomioon, että kuhunkin maaperään ja kasvuympäristöön valitaan siihen sopiva biohiilityyppi ja että biohiiltä lisätään oikea määrä oikealla tavalla.

9. YHTEENVETO

Tässä tutkielmassa luotiin katsaus biohiilen ominaisuuksiin ja sen käyttöön maanparannuksessa. Yleisesti voidaan todeta, että termi biohiili käsittää laajan joukon ominaisuuksiltaan erilaisia, korkean hiilipitoisuuden omaavia kiinteitä materiaaleja. Niitä yhdistää se, että niiden raaka-aineena on toiminut jokin biomassa ja valmistusmenetelmänä on käytetty pyrolyysiä. Biohiilen lisäksi pyrolyysissä muodostuu bioöljyä ja synteetikaasuja. Muita biomassan käsittelyyn käytettäviä termokemiallisia konversiomenetelmiä ovat muun muassa torrefikaatio ja HTC-menetelmä.

Biohiilten kemialliset ja fysikaaliset ominaisuudet poikkeavat toisistaan. Biohiilelle tyypillisiä fysikaalisia ominaisuuksia ovat muun muassa korkea ominaispinta-ala ja huokoisuus. Monille biohiilille tyypillisiä kemiallisia ominaisuuksia ovat muun muassa korkea hiilipitoisuus, aromaattiset rakenteet ja emäksisyys. Maaperään lisättäessä biohiilellä on havaittu olevan monia viljelykasvien kasvuun positiivisesti vaikuttavia ominaisuuksia, mutta joissain tapauksissa vaikutus voi olla negatiivinenkin. On siis tärkeää tietää sopiva lähtöaine ja valmistustapa, joka on sopiva kullekin kasville. Myös vallitseva ilmasto ja maaperän ominaisuudet on otettava huomioon.

Biohiilen ominaisuuksille ja käytölle on luotu laatuvaatimuksia ja standardeja, mutta niiden yhtenäistäminen ja tarkentaminen on jatkuva prosessi. Kaiken kaikkiaan tarvitaan tarkkoja tutkimuksia eri lähtömateriaaleista ja eri prosessiolosuhteissa valmistetuiden biohiilien ominaisuuksista sekä niiden lyhyt- ja pitkäaikaisvaikutuksista maaperässä. Tuotannon kannattavuuden kannalta tulee ottaa huomioon monia seikkoja aina lähtömateriaalin valinnasta tuotteiden hyödyntämiseen asti.

10. VIITTEET

1. Titirici, M.; White, R. J.; Falco, C.; Sevilla, M. Black perspectives for a green future: Hydrothermal carbons for environment protection and energy storage. *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 6796-6822.
2. Kammann, C.; Ratering, S.; Eckhard, C.; Müller, C. Biochar and hydrochar effects on greenhouse gas (carbon dioxide, nitrous oxide, and methane) fluxes from soils. *J. Environ. Qual.* **2012**, *41*, 1052-1066.
3. Lehmann, J.; Joseph, S. *Biochar for environmental management: science and technology*; Earthscan: London, **2009**.
4. Hagemann, N.; Joseph, S.; Schmidt, H.; Kammann, C. I.; Harter, J.; Borch, T.; Young, R. B.; Varga, K.; Taherymoosavi, S.; Elliott, K. W.; McKenna, A.; Albu, M.; Mayrhofer, C.; Obst, M.; Conte, P.; Dieguez-Alonso, A.; Orsetti, S.; Subdiaga, E.; Behrens, S.; Kappler, A. Organic coating on biochar explains its nutrient retention and stimulation of soil fertility. *Nat. Commun.* **2017**, *8*.
5. Euroopan Parlamentti, Euroopan unionin virallinen lehti. **2009**, *L140*, 16.
6. Bo, H.; Kan, W.; Liheng, W.; Yu Shu- Hong; Markus, A.; Titirici Maria- Magdalena Engineering Carbon Materials from the Hydrothermal Carbonization Process of Biomass. *Adv Mater* **2010**, *22*, 813-828.
7. Chowdhury, Z. Z.; Abd Hamid, S. B.; Rahman, M. M.; Rafique, R. F. Catalytic activation and application of micro-spherical carbon derived from hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass: Statistical analysis using Box-Behnken design. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 102680-102694.
8. Pandey, A. *Biofuels: Alternative Feedstocks and Conversion Processes*; Academic Press: Amsterdam, 2011; 1st ed.
9. Agbor, V. B.; Cicek, N.; Sparling, R.; Berlin, A.; Levin, D. B. Biomass pretreatment: Fundamentals toward application. *Biotechnology Advances* **2011**, *29*, 675-685.
10. Libra, J. A.; Ro, K. S.; Kammann, C.; Funke, A.; Berge, N. D.; Neubauer, Y.; Titirici, M.; Fühner, C.; Bens, O.; Kern, J.; Emmerich, K. -. Hydrothermal carbonization of biomass residuals: A comparative review of the chemistry, processes and applications of wet and dry pyrolysis. *Biofuels* **2011**, *2*, 71-106.
11. Ahmad, M.; Rajapaksha, A. U.; Lim, J. E.; Zhang, M.; Bolan, N.; Mohan, D.; Vithanage, M.; Lee, S. S.; Ok, Y. S. Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: A review. *Chemosphere* **2014**, *99*, 19-33.
12. Riikonen, A. Biohiili ja sen käyttömahdollisuudet viherrakentamisessa. Esiselvitys. *Metsätiet Its., HY* **2017**.

13. IBI Standardized product definition and product testing guidelines for biochar that is used in soil, IBI-STD-2.1. *International Biochar Initiative* **2015**.
14. Fagernäs, L.; Kuoppala, E.; Ranta, J.; Arpiainen, V.; Tiilikkala, K.; Kemppainen, R.; Hagner, M.; Setälä, H. Hidaspyrolyysituotteiden hyödyntäminen ja tuotannon kannattavuus. *Biohiili ja tisle*. **2014**, 14.
15. Weber, K.; Quicker, P. Properties of biochar. *Fuel* **2018**, *217*, 240-261.
16. Biederman, L. A.; Stanley Harpole, W. Biochar and its effects on plant productivity and nutrient cycling: A meta-analysis. *GCB Bioenergy* **2013**, *5*, 202-214.
17. Laird, D. A.; Brown, R. C.; Amonette, J. E.; Lehmann, J. Review of the pyrolysis platform for coproducing bio-oil and biochar. *Biofuel Bioprod. Biorefining* **2009**, *3*, 547-562.
18. Fiore, S.; Berruti, F.; Briens, C. Investigation of innovative and conventional pyrolysis of ligneous and herbaceous biomasses for biochar production. *Biomass and Bioenergy* **2018**, *119*, 381-391.
19. Basu, P. In *Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction: Practical Design and Theory*; Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction: Practical Design and Theory; Elsevier Inc.: 2013; pp 1-530.
20. van der Stelt, M. J. C.; Gerhauser, H.; Kiel, J. H. A.; Ptasiński, K. J. Biomass upgrading by torrefaction for the production of biofuels: A review. *Biomass and Bioenergy* **2011**, *35*, 3748-3762.
21. Chacón, F. J.; Cayuela, M. L.; Roig, A.; Sánchez-Monedero, M. A. Understanding, measuring and tuning the electrochemical properties of biochar for environmental applications. *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* **2017**, *16*, 695-715.
22. Gul, S.; Whalen, J. K.; Thomas, B. W.; Sachdeva, V.; Deng, H. Physico-chemical properties and microbial responses in biochar-amended soils: Mechanisms and future directions. *Agriculture, Ecosystems & Environment* **2015**, *206*, 46-59.
23. Sevilla, M.; Fuertes, A. B. The production of carbon materials by hydrothermal carbonization of cellulose. *Carbon* **2009**, *47*, 2281-2289.
24. Titirici, M. -.; White, R. J.; Brun, N.; Budarin, V. L.; Su, D. S.; Del Monte, F.; Clark, J. H.; MacLachlan, M. J. Sustainable carbon materials. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 250-290.
25. Falco, C.; Perez Caballero, F.; Babonneau, F.; Gervais, C.; Laurent, G.; Titirici, M. -.; Baccile, N. Hydrothermal carbon from biomass: Structural differences between hydrothermal and pyrolyzed carbons via ¹³C solid state NMR. *Langmuir* **2011**, *27*, 14460-14471.
26. Ahmadpour, A.; Do, D. D. The preparation of active carbons from coal by chemical and physical activation. *Carbon* **1996**, *34*, 471-479.

27. Phan, N. H.; Rio, S.; Faur, C.; Le Coq, L.; Le Cloirec, P.; Nguyen, T. H. Production of fibrous activated carbons from natural cellulose (jute, coconut) fibers for water treatment applications. *Carbon* **2006**, *44*, 2569-2577.
28. Zhang, T.; Walawender, W. P.; Fan, L. T.; Fan, M.; Daugaard, D.; Brown, R. C. Preparation of activated carbon from forest and agricultural residues through CO₂ activation. *Chem. Eng. J.* **2004**, *105*, 53-59.
29. Chu, G.; Zhao, J.; Huang, Y.; Zhou, D.; Liu, Y.; Wu, M.; Peng, H.; Zhao, Q.; Pan, B.; Steinberg, C. E. W. Phosphoric acid pretreatment enhances the specific surface areas of biochars by generation of micropores. *Environmental Pollution* **2018**, *240*, 1-9.
30. Li, Y.; Hu, S.; Chen, J.; Müller, K.; Li, Y.; Fu, W.; Lin, Z.; Wang, H. Effects of biochar application in forest ecosystems on soil properties and greenhouse gas emissions: a review. *J. Soils Sed.* **2018**, *18*, 546-563.
31. Jindo, K.; Mizumoto, H.; Sawada, Y.; Sanchez-Monedero, M. A.; Sonoki, T. Physical and chemical characterization of biochars derived from different agricultural residues. *Biogeosciences* **2014**, *11*, 6613-6621.
32. Al-Wabel, M. I.; Al-Omran, A.; El-Naggar, A. H.; Nadeem, M.; Usman, A. R. A. Pyrolysis temperature induced changes in characteristics and chemical composition of biochar produced from conocarpus wastes. *Bioresource Technology* **2013**, *131*, 374-379.
33. Soenne, H.; Hovi, J.; Tammeorg, P.; Turtola, E. Effect of biochar on phosphorus sorption and clay soil aggregate stability. *Geoderma* **2014**, *219-220*, 162-167.
34. Yuan, Y.; Bolan, N.; PrévotEAU, A.; Vithanage, M.; Biswas, J. K.; Ok, Y. S.; Wang, H. Applications of biochar in redox-mediated reactions. *Bioresour. Technol.* **2017**, *246*, 271-281.
35. Kuzyakov, Y.; Friedel, J. K.; Stahr, K. Review of mechanisms and quantification of priming effects. *Soil Biol. Biochem.* **2000**, *32*, 1485-1498.
36. Zimmerman, A. R.; Gao, B.; Ahn, M. -. Positive and negative carbon mineralization priming effects among a variety of biochar-amended soils. *Soil Biol. Biochem.* **2011**, *43*, 1169-1179.
37. Jeffery, S.; Verheijen, F. G. A.; van der Velde, M.; Bastos, A. C. A quantitative review of the effects of biochar application to soils on crop productivity using meta-analysis. *Agric. Ecosyst. Environ.* **2011**, *144*, 175-187.
38. Jin, Z.; Chen, C.; Chen, X.; Hopkins, I.; Zhang, X.; Han, Z.; Jiang, F.; Billy, G. The crucial factors of soil fertility and rapeseed yield - A five year field trial with biochar addition in upland red soil, China. *Sci. Total Environ.* **2019**, *649*, 1467-1480.
39. International Biochar Initiative, *About IBI*, <https://biochar-international.org/about-ibi/>. Haettu 8.11.2018.

40. European Biochar Certificate, <http://www.european-biochar.org/en>. Haettu 8.11.2018.
41. Suomen Biohiiliyhdistys, *About*, <https://www.suomenbiohiili.info/about.html>. Haettu 8.11.2018.
42. Carbons Finland Oy, <https://carbons.fi/>. Haettu 8.11.2018.
43. Carbofex Oy, <https://www.carbofex.fi/>. Haettu 8.11.2018.